

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-106806

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	戸内整理番号	F I	技術表示箇所
F 2 1 V 7/22		Z		
C 0 8 L 67/06	MS J			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-96988

(22) 出願日 平成7年(1995)4月21日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 1 5 1 0 2 . 0

(32) 優先日 1994年4月29日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクテングゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン カールーボッシューストラーセ
38

(72) 発明者 ヨーアヒム、ツヴェッカー

ドイツ、69469、ヴァインハイム、モルト
ケシュトラーセ、18

(72) 発明者 ディーター、プール

ドイツ、67227、フランケンタール、ケー
テコルヴィッツ-シュトラーセ、4アー

(74) 代理人 弁理士 田代 蒸治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された表面を有するBMC成形材料から成る成形体

(57) 【要約】

【目的】 BMC成形材料から成す成形体の表面特性を改善すること。

【構成】 (A) 8から20重量%の、スチレン溶液の形態における不飽和ポリエステル樹脂、(B) 2から12重量%の、スチレンに不溶性である結晶性不飽和ポリエステル、(C) 0から12重量%の低吸収性重合体組成分、(D) 8から20重量%の補強繊維、

(E) 40から70重量%の充填剤、(F) 0.1から1重量%の重合開始剤および(G) 場合によりさらに他の添加剤から成る成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和ポリエステル樹脂、ガラス繊維、充填剤および過酸化合物から成る硬化可能でペースト状の成形材料（BMC）を、改善された表面特性を有する成形体の製造のために使用する方法であって、上記成形材料が、室温においてスチレンに不溶性であり、結晶性の不飽和ポリエステルを2から12重量%含有することを特徴とする方法。

【請求項2】 成形材料が以下の組成分、すなわち

(A) 8から20重量%の、スチレン溶液の形態における不飽和ポリエステル樹脂、

(B) 2から12重量%の、スチレンに不溶性である結晶性不飽和ポリエステル、

(C) 0から12重量%の低収縮性重合体組成分、

(D) 8から20重量%の補強繊維、

(E) 40から70重量%の充填剤、

(F) 0.1から1重量%の重合開始剤および

(G) 場合によりさらに他の添加剤から成り、各パーセント数値を合計して100となることを特徴とする、請求項(1)による方法。

【請求項3】 上記結晶性不飽和ポリエステル(B)が、一方においてフマル酸、場合によりこれとテレフタル酸、他方においてブタンジオール-1,4から形成される縮合生成物であることを特徴とする、請求項(1)による方法。

【請求項4】 上記収縮性重合体組成分(C)が、ポリメチルメタクリレートまたは不飽和ポリエステルであることを特徴とする、請求項(1)による方法。

【請求項5】 0から12重量%の低収縮性重合体組成分(C)を含有することを特徴とする、請求項(2)による成形材料を、家庭用、衛生用高引掻抵抗性物品を製造するために使用する方法。

【請求項6】 5から12重量%の低収縮性重合体組成分を含有することを特徴とする、請求項(2)による成形材料を、直接金属蒸着し得る前照灯レフレクタ製造のために使用する方法。

【請求項7】 5から12重量%の低収縮性重合体組成分を含有することを特徴とする、請求項(2)による成形材料を、高質塗装可能な電気製品、自動車の部品製造のために使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、不飽和ポリエステル樹脂、ガラス繊維、充填剤および過酸化合物から成る硬化可能でペースト状の成形材料（BMC）を、改善された表面特性を有する成形体の製造のために使用する方法に関する。

【0002】

【従来技術】 硬化可能なペースト状ポリエステル樹脂（BMC）から製造される成形体は、高い加熱成形耐性、良好な機械特性、良好な化学品耐性を示し、熱可塑

性組成分（LP添加剤）を含有する場合には低い収縮性を示す。しかしながら、このような成形体の表面特性は、多くの用途において不満足なものである。例えば家庭、衛生用物品の場合、その引掻抵抗は余りにも低過ぎる。表面に傷害がある場合、液体侵入の可能性がある、これは成形体製品の外観を損ねる。例えばスイッチボックスのような電気製品部品、後部はね厚のような自動車部品のようなBMC成形材料から成形される部品の場合、一般的に塗装性が不充分であって、塗料剥離に対する強い不満を招来する虞がある。

【0003】 自動車前照灯は、指向性光束をもたらすべき回転放物面レフレクタを具備するが、このレフレクタは、多くの場合BMC成形材料から射出成形により製造される。レフレクタ内面には良好な光反射をもたらす、1から5 μ m厚さのアルミニウム層が真空蒸着により形成される。このレフレクタの表面は、ある程度の粗面性、非平坦性を有し、これによりアルミニウム層の良好な接着が保証され、従って蒸着により完全に平坦であり、平滑な光反射層がもたらされる。この蒸着前に、前照灯レフレクタ内面には塗料が施される。従ってこのためには多くの高コストの手間が必要である。これらの相互関連性については、1988年10月に刊行された自動車工業国際会議GFKにおけるH、ハークの講演を要約した冊子に記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この分野における技術的課題ないし本発明の目的は、BMC成形材料から成る成形体の表面特性を改善することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 しかるに上記の課題ないし目的は、成形材料に2から12重量%の、スチレンに不溶性であり、結晶性のポリエステルを含有させることにより解決されることが本発明者らにより見出された。

【0006】 本発明による好ましいBMC成形材料の組成は以下の通りである。

【0007】 (A) 8から20重量%の、スチレン溶液の形態における不飽和ポリエステル樹脂、(B) 2から12重量%の、スチレンに不溶性である結晶性不飽和ポリエステル、(C) 0から12重量%の低収縮性重合体組成分、(D) 8から20重量%の補強繊維、(E) 40から70重量%の充填剤、(F) 0.1から1重量%の重合開始剤および(G) 場合によりさらに他の添加剤

ただし、各組成分の量割合を示すパーセント値の合計は、100となるようになされる。

【0008】 上記成形材料の各組成分について、以下に逐一詳述する。

【0009】 (A) この不飽和ポリエステル樹脂は、20から50重量%の単量体、ことにスチレン中における50から80重量%の無定形不飽和ポリエステル溶液

である。不飽和ポリエステルとしては、多価の、ことに2価のアルコールとエステル結合し、場合により1価のカルボン酸またはアルコールの追加的基を持ってもよい多価の、ことに2価のカルボン酸、そのエステル化可能誘導体、ことに無水物の一般的縮合生成物が適当である。

【0010】アルコール分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール-1, 2、プロパンジオール-1, 3、ブタンジオール-1, 3、ブタンジオール-1, 4、ヘキサジオール-1, 6、ヘキサントリオール-1, 2, 6、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサジオール-1, 2、ヒドリル化ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール、エトキシ化ビスフェノールAならびにジヒドロキシメチルトリシクロデカン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリットが適当である。

【0011】適当なジカルボン酸ないしその誘導体は、2塩基、オレフィン性不飽和カルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メチレングルタル酸、メサコン酸、これらのエステル、ことに無水物である。ポリエステル中には、他の変性作用する2塩基性、不飽和および/または飽和カルボン酸ならびに芳香族カルボン酸、例えば、これは酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、オーフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸が組み込まれ得る。

【0012】好ましい単量体はエチレンであるが、部分的に他の共重合可能単量体、例えば置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルまたはビニルエステルで代替され得る。

【0013】このような組成成分(A)は、成形材料中に8から20重量%、ことに12から18重量%の割合で含有され得る。

【0014】(B) この結晶性、不飽和ポリエステルは、室温においてスチレンに不溶性であり、あるいは極めて僅かに溶解し得るに止まる。これは対称ジオールと、対称ジカルボン酸の縮合生成物であるが、ジカルボン酸分の40モル%まで、ことに20モル%以下は、またジオール分の20モル%までは非対称性のものであってもよい。結晶性ポリエステルは、例えば西独特願公開1544673号、英国同公開1519519号、ヨーロッパ同83837号各公報、米国特許3510457号明細書から公知である。その分子量は一般的に500から10000である。

【0015】好ましい対称ジカルボン酸は、フマル酸、場合によりこれとテレフタル酸、セバチン酸、アジピン酸との混合物である。

【0016】適当な対称ジオールはエチレングリコ-

ール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールであり、好ましいのは、1, 4-ブタンジオール、場合によりこれとエチレングリコールとの混合物である。

【0017】結晶性ポリエステルは、本発明成形材料中に、2から12重量%、ことに3から7重量%の割合で含有される。

【0018】(C) この熱可塑性重合体は、BMC成形材料の硬化に際して、収縮を低減し、これにより成形体表面特性を改善する。この熱可塑性重合体としては、例えばポリスチレン、衝撃強さ変性ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリビニルアセタート、エチレン/ビニルアセタート共重合体、その他の対応共重合体、グラフト共重合体を使用される。飽和ポリエステル、熱可塑性ポリウレタンも適当である。同様にしてゴム性ブロック共重合体、ことにブタジエンとスチレンから成るものも適当である。

【0019】これら熱可塑性重合体は、またカルボキシル基を含有していてもよい。この重合体組成分は、成形体材料中に0から12重量%、ことに4から7重量%の割合で含有される。家庭、衛生用品を製造する場合には、この低収縮性重合体組成分を添加しないでもよいが、自動車、電気製品部品および前照灯レフレクターの成形による製造の場合には、必ず添加されねばならない。

【0020】(D) 補強繊維としては、無機、有機の繊維がロービングまたは切断繊維として使用される。例えばガラス繊維、炭素繊維、セルロース繊維、あるいはポリエチレン、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボナート、ポリアミドのような合成有機繊維が挙げられる。これらは、成形材料中に8から20重量%、ことに10から15重量%含有される。ガラス繊維が好ましい。

【0021】(E) 適当な充填剤は、例えば白亜、カオリン、石英粉、ドロマイト、重土、アルミニウムオキシドヒドレート、タルク、ピグメント、珪藻土などの微細粉ないし粒体である。これらは、成形材料中に40から70重量%、ことに50から60重量%含有される。

【0022】(F) 重合開始剤としては、熱によりラジカル形成する有機過酸化物、例えばジベンゾイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルオクトアート、*tert*-ブチルペルベンゾアート、ジクミルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、ベルケタール、例えばトリメチルシクロヘキサノンベルケタールならびにペルカルボナートが使用される。これら開始剤は、成形材料中に0.1から1重量%、ことに0.4から0.7重量%含有される。

【0023】(G) さらに他の慣用の添加剤としては、成形材料中0.1から2重量%の、亜鉛、マグネシウム、カルシウムステアレート、ポリアルキレンエーテ-

10

20

30

40

50

ルワックスのような滑剤、成形材料中0.005から0.1重量%の、ヒドロキノン、置換ヒドロキノン、ブレンズカテキン、*tert*-ブチルブレンズカテキン、核置換ブレンズカテキン、キノン、例えばベンゾキノン、ナフトキノン、クロラニル、ニトロベンゼン、例えば*m*-ジニトロベンゼン、チオジフェニルアミン、*N*-ニトロシクロヘキシルヒドロキシルアミン塩ならびにこれら混合物のような禁止剤（追加的安定剤として2価銅塩、例えば銅ナフテナートまたはオクタート、4級アンモニウム塩を含有してもよい）、成形材料中0.1から0.5重量%の、リチウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、チタンの酸化物または水酸化物のようなシクナーが使用される。

【0024】成形材料は、上述した各組成分を混合することにより、ことに室温において慣用の混練機またはローラ混合機複合装置により製造される。結晶性不飽和ポリエステル(B)は、あらかじめ不飽和ポリエステル樹脂(A)中における微結晶ないし晶子の分散液として置くのが好ましい。成形体はBMC成形材料から、慣用のデュロマー射出成形装置で製造される。成形材料は加熱された成形型中に射出され、型中において150から200℃の温度で硬化せしめられる。

【0025】成形体は、良好な塗装性、高度の引掻抵抗を有する表面を示す。結晶性ポリエステルを含有するBMC成形材料を使用して製造された前照灯レフレクタが、あらかじめ塗装することなく、直接アルミニウム蒸着され得ること、これにより完全に平坦、平滑な光反射層が形成され、しかもこれが基体に対して良好な接着性を示すことは、この分野における専門技術者にとってはまことに予想外のことである。

【0026】(実施例)以下の実施例において本発明をさらに具体的に説明するが、ここで使用される「部」、「パーセント」はすべて重量に関するものである。

【0027】(1) 不飽和ポリエステル樹脂の製造 (a) スチレン中の無定形UP溶液

モル割合1:1.05のマレイン酸無水物とプロピレングリコールから、窒素雰囲気下、200℃において溶融縮合により酸価28の不飽和ポリエステルを製造し、スチレンに溶解させて65%濃度溶液とし、これを150ppmのヒドロキノンにより安定化した。

【0028】(b) 結晶性ポリエステル

モル割合1:0.25:1.25のフマル酸、アジピン酸、およびブタンジオール-1,4から溶融縮合により酸価20の結晶性ポリエステルを製造したが、この不飽和ポリエステルは、112℃の軟化点(クレマー、ザルノー、ナーゲル法による)を示した。

【0029】(2) 微結晶(晶子)懸濁液の製造

アンカー攪拌器、温度計、マントル加熱器を備えた攪拌

装置により、500部のUP樹脂(1a)、200部のスチレン、300部の結晶性ポリエステル(1b)から混合物を調製し、200ppmの禁止剤、2,6-ジメチルキノン添加後、攪拌(毎分30回転)下に結晶性ポリエステル溶液が形成されるまで100℃に加熱した。次いで同じ速度の攪拌下において8時間にわたり室温(25℃)まで放冷し、固体分64%、粘度6100mPa·s(23℃)の流動性懸濁液を得た。

【0030】(3) BMCプレス成形材料の製造

(組成物I) 上記(2)による100部の晶子懸濁液(UP樹脂50部、結晶性ポリエステル30部、スチレン20部)、4.5部の亜鉛ステアレート、1.5部の*tert*-ブチルペルベンゾアート、150部のアルミニウムトリヒドレート、90部の12mm長さに切断されたグラスファイバー。

【0031】(組成物II) 60部の上記(2)による晶子懸濁液(UP樹脂30部、結晶性ポリエステル18部、スチレン12部)、40部のポリメチルメタクリレート溶液(PMMA14部、スチレン26部)4.5部のカルシウムステアレート、1.5部の*tert*-ブチルペルステアレート、320部の白亜、55部の切断グラスファイバー(3から4mm)。

【0032】成形材料製造のために、流動性組成分を混和し、約50%の充填材を添加してペースト状に均質化し、次いで残余の充填材およびグラスファイバーを添加し、混練機において混練した。

【0033】(4) BMC成形材料の処理

(I) 給仕盆の製造

140から150℃に加熱された成形型に上記BMC成形材料(I)を導入し、100秒間プレス成形処理した。

【0034】15×20mm寸法の成形体試料の引掻抵抗を、線形摩擦計により測定し、これにより摩擦が0.06mgであることを確認した。対比試験において、結晶性ポリエステルを添加しない成形材料(すなわち晶子懸濁液の代わりにUP樹脂100部を使用)から得られた試料は0.1mgもの摩擦を示した。

【0035】(II) 前照灯レフレクタの製造

前照灯レフレクタを製造するため型表面温度150から160℃に加熱された成形型中にBMC成形材料を1から5秒間にわたり射出し、型内で40から80秒間硬化させた。

【0036】離型後、成形されたレフレクタを浄化し、UV照射し、真空蒸着により80ないし100nm厚さのアルミニウム層を形成した。従来から必須不可欠と考えられていた中間塗装することなく、平滑な反射表面を形成することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 アントン、ヘッセ
ドイツ、69469、ヴァインハイム、ペータ
ーニッケル-シュトラッセ、15